

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2000年12月7日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/72964 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 27/199, C07C 51/235, 57/055, C07B 61/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03311
- (22) 国際出願日: 2000年5月24日 (24.05.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/148314 1999年5月27日 (27.05.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内藤啓幸
(NAITO, Hiroyuki) [JP/JP]. 大北 求 (OH-KITA,
Motomu) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町
20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内
Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手
町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR METHACRYLIC ACID PRODUCTION AND PROCESS FOR PRODUCING METHACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: メタクリル酸製造用触媒およびメタクリル酸の製造方法

(57) Abstract: A catalyst with which methacrylic acid can be produced in high yield by catalytically oxidizing methacrolein with molecular oxygen in a vapor phase; a process for producing the catalyst; a process for producing methacrylic acid with the catalyst; and a method of using the catalyst in methacrylic acid production. The catalyst, which is for use in methacrylic acid production through the vapor-phase catalytic oxydation of methacrolein with molecular oxygen, has a composition represented by $P_a Mo_b V_c Cu_d X_e Y_f Z_g O_h$ and has an ammonia adsorption at 0°C of at least 1,000 μ mol per g of the catalyst.

(57) 要約:

メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒、その触媒の製造方法、その触媒を使用したメタクリル酸の製造方法、その触媒をメタクリル酸の製造に使用する方法を提供する。

メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化する際に用いられる $P_a Mo_b V_c Cu_d X_e Y_f Z_g O_h$ で表される組成を有するメタクリル酸製造用触媒であって、0°Cにおけるアンモニア吸着量が1000 μ mol/g触媒以上である、メタクリル酸製造用触媒。

明 細 書

メタクリル酸製造用触媒およびメタクリル酸の製造方法

5 技術分野

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒、その触媒の製造方法、その触媒を使用したメタクリル酸の製造方法、及びその触媒をメタクリル酸の製造に使用する方法に関するものである。

10 背景技術

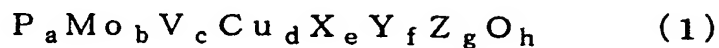
従来、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒については、モリブデンを主成分とする固体酸触媒を中心に数多くの提案がなされている（特開平8-47643号公報など）。

しかしながら、このような従来から提案されている触媒は、工業用触媒として必ずしも十分な性能（高収率など）を有さず、更に改良が望まれているのが現状である。

発明の開示

従って、本発明はメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒、その触媒の製造方法、その触媒を使用したメタクリル酸の製造方法、及びその触媒をメタクリル酸の製造に使用する方法を提供することを目的とする。

本発明は、下記の式（1）、



（式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yはビスマス、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウム、パラジウム、チタン、セリウム、ランタンおよびスズからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはアンチモン、砒素、ゲルマニウム、テルル、セ

レン、ケイ素、タングステン、ホウ素、タンタルおよびガリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b = 12$ のとき $a = 0.1 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 2$ 、 $e = 0.01 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0 \sim 3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。) で表される組成を有し、 0°C におけるアンモニア吸着量が $1000 \mu\text{mol/g}$ 触媒以上である、メタクリル酸製造用触媒、

上記メタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、上記触媒の構成元素の原料を混合し、得られた混合物を乾燥し、得られた乾燥物を焼成する、ことを含む、製造方法、

上記触媒を用いてメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の製造方法、及び上記触媒をメタクリル酸の製造に使用する方法、を提供する。

ここで、 $f = 0$ の時はY成分が含まれず、 $g = 0$ の時はZ成分が含まれないことを意味するものとする。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化する際に用いられる前記の式(1)で表される組成を有するメタクリル酸製造用触媒であって、 0°C におけるアンモニア吸着量が $1000 \mu\text{mol/g}$ 触媒以上であるものである。 0°C におけるアンモニア吸着量は、好ましくは $1500 \mu\text{mol/g}$ 触媒以上であり、特に好ましくは $2000 \sim 10000 \mu\text{mol/g}$ 触媒である。

アンモニア吸着量が $1000 \mu\text{mol/g}$ 触媒以上の触媒を用いた場合には、メタクリル酸を高収率で得ることができるが、アンモニア吸着量が $1000 \mu\text{mol/g}$ 触媒より少ない場合には、メタクリル酸の収率が低下する傾向にある。

0°C におけるアンモニア吸着量が $1000 \mu\text{mol/g}$ 触媒以上である触媒を用いることによりメタクリル酸が高い収率で得られるのは、そのような触媒では、アンモニア吸着量が $1000 \mu\text{mol/g}$ 触媒未満の触媒に比べて、触媒の活性点上での反応物質(メタクロレイン)および生成物質(メタクリル酸)の吸脱着がより円滑に行われるためと推測している。

本発明におけるアンモニア吸着量とは、 0°C で触媒1gに吸着するアンモニア

量を指し、化学吸着量と物理吸着量の合計量を意味する。アンモニア吸着量が大きいほど触媒 1 g あたりの酸点の量が多いことを示す。アンモニア吸着量は一般に市販されている吸脱着装置を用いて、触媒を充填した容器内を予め真空排気した後、0℃で30分間アンモニアを吸着させ、その後600℃まで昇温させた際に触媒から脱離したアンモニア量から求める。このようにして求められるアンモニア吸着量は、0℃における化学吸着量と物理吸着量を合わせた吸着量である。

本発明の触媒は前記の式(1)の組成を満たすものであれば特に限定されないが、好ましくはX元素がカリウム、ルビジウムおよびセシウムであり、Y元素がジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、パラジウム、チタンおよびスズであり、Z元素がアンチモン、砒素、ゲルマニウム、テルル、ケイ素およびタンタルである。より好ましくは、X元素がカリウム及びセシウムであり、Y元素がジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、チタンおよびスズであり、Z元素がアンチモン、砒素、ゲルマニウム、テルルおよびタンタルである。

また、前記の式(1)において各元素の好ましい原子比は、 $b = 1/2$ のとき $a = 0.3 \sim 2$ 、 $c = 0.03 \sim 2$ 、 $d = 0.03 \sim 1$ 、 $e = 0.03 \sim 2$ 、 $f = 0 \sim 2$ 、 $g = 0.03 \sim 2$ である。より好ましい原子比は、 $b = 1/2$ のとき $a = 0.6 \sim 1.8$ 、 $c = 0.1 \sim 1.5$ 、 $d = 0.06 \sim 0.6$ 、 $e = 0.1 \sim 1.7$ 、 $f = 0 \sim 1.4$ 、 $g = 0.06 \sim 1.5$ である。

本発明の触媒の製造方法は、特に限定されないが、例えば、触媒構成元素を含む原料を混合して触媒構成元素を含む混合溶液または水性スラリーを調製し、この混合溶液または水性スラリーを乾燥して水などの溶媒を除去し、得られた触媒前駆体の乾燥物を焼成することにより、本発明の触媒を製造することができる。

本発明の触媒の製造において、触媒構成元素を含む混合溶液または水性スラリーを調製する方法としては特殊な方法に限定する必要はなく、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。この混合溶液または水性スラリーを調製する際の混合手段、温度、圧力、及び雰囲気などの調製条件は特に限定されない。

触媒構成元素の原料としては、各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、アンモニウム塩、酸化合物等を適宜選択して使用することができる。例えば、モ

- リブデンの原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム等の各種モリブデン酸アンモニウムや三酸化モリブデン、モリブデン酸等が使用でき、リン原料としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が使用でき、バナジウムの原料としては、メ
- 5 タバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム等が使用できる。また、モリブデンとリンおよびバナジウムの原料としてリンモリブデン酸、モリブドバナドリ
- ン酸、リンモリブデン酸アンモニウム等のヘテロポリ酸を使用することもできる。
- また、銅、X成分、Y成分及びZ成分の原料としても、各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、アンモニウム塩、酸化合物等を適宜選択して使用することが
- 10 できる。好ましくは、モリブデンの原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム及び三酸化モリブデンが使用でき、リン原料としては正リン酸が使用でき、バナジウムの原料としてはメタバナジン酸アンモニウム及び五酸化バナジウムが使用でき、銅の原料としては硝酸銅及び酸化銅が使用でき、X成分の原料としては硝酸塩、重炭酸塩及び酸化合物が使用でき、Y成分の原料としては硝酸塩及び酸化
- 15 化合物が使用でき、Z成分の原料としては酸化物及び酸化合物が使用できる。これらの原料の使用量比は、得られる最終触媒中の各元素の組成比に応じて適宜変更される。

- 本発明の触媒の製造において、触媒構成元素を含む混合溶液または水性スラリーの乾燥方法としては、種々の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸発乾
- 20 固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等が挙げられる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度、圧力、雰囲気等、及び攪拌の有無等は特に限定されず、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒前駆体の乾燥物を得ることができる。

- この触媒前駆体の乾燥物は、そのまま次の焼成を行ってもよいが、成形してから焼成を行うのが好ましい。成形方法は特に限定されず、公知の乾式および湿式の種々の成形法が適用できるが、担体等を含めず触媒成分のみで成形する方法が好ましい。成形の際の温度、圧力、雰囲気などの成形条件は特に限定されない。
- 25 具体的な成形方法としては、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状についても特に限定されず、例えば、円柱状、

リング状、球状等の所望の形状に成形することができる。なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加しても差し支えない。

このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物またはその成形品を焼成して触媒とする。焼成する方法や焼成条件は特に限定されず、公知の方法および条件を適

- 5 用することができる。焼成の最適条件は、用いる触媒原料の種類、触媒組成、触媒前駆体の調製法によって異なるが、例えば、空気等の酸素含有ガス流通下および／または不活性ガス流通下で好ましくは200～500℃、より好ましくは300～450℃、最も好ましくは350～400℃で、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1～40時間行われる。焼成温度が極端に低い場合や高い場合、10 時間が極端に短い場合や長い場合には、本発明で規定する0℃におけるアンモニア吸着量が1000 $\mu\text{mol/g}$ 触媒以上の触媒が得られないことがある。ここで不活性ガスとは触媒活性を低下させないような気体を指し、例えば、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

- 本発明においてメタクリル酸を製造する際には、少なくともメタクロレインと
15 分子状酸素を含む原料ガスを、前述した本発明の触媒と接触させるのが好ましい。触媒は、流動床でも固定床でも使用できる。原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20容量%が適当であり、特に3～10容量%が好ましい。原料ガス中には、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどの低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、できるだけ少ない
20 ことが好ましい。分子状酸素源としては空気を用いるのが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いることができる。原料ガス中の分子状酸素濃度はメタクロレイン1モルに対して0.4～4モル、特に0.5～3モルが好ましい。原料ガスは窒素、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈してもよく、また原料ガスには水蒸気を加えてもよい。

- 25 反応圧力は常圧から数気圧までが好ましい。反応温度は230～450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250～400℃が好ましい。

実施例

以下に実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例および比較例中の「部」は重量

部を意味する。得られた触媒中の触媒構成元素（P，Mo，V，Cu，X成分，Y成分，及びZ成分）の組成比は、触媒調製に使用した原料の仕込量から求めた。

触媒の0℃におけるアンモニア吸着量は、BET型の吸着測定装置を用いて以下の方法で測定した。すなわち、触媒を充填した容器内を予め真空排気した後、

- 5 0℃で30分間アンモニアを吸着させ、その後600℃まで昇温させた際に触媒から脱離するアンモニア量をガスクロマトグラフィーを用いて定量分析し、このアンモニア量を触媒の重量で除すことにより触媒の0℃におけるアンモニア吸着量を算出した。

- また、反応試験時の反応原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。なお、メタクロレインの反応率、生成されるメタクリル酸の選択率、メタクリル酸の単流収率は次式により算出した。

$$\text{メタクロレインの反応率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率 (\%)} = (C/B) \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の単流収率 (\%)} = (C/A) \times 100$$

- 15 ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

実施例 1

- パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム4.42部および硝酸セシウム9.20部を純水300部に加熱溶解した。これに85
- 20 重量%リン酸8.71部を純水10部に溶解した溶液、次いで三酸化アンチモン5.50部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.14部を純水10部に溶解した溶液を加えた。更にこの混合液を95℃で15分間攪拌した。得られた触媒成分を含有するスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥後、加圧成形し、空気流通
- 25 下380℃にて6時間焼成して、 $P_{1.6}Mo_{12}V_{0.8}Cu_{0.1}Sb_{0.8}Cs_{1.0}O_h$ （hは原子価を満足するのに必要な数である）なる組成の触媒を得た。（尚、 O_h は以下の記述において省略する。）また、この触媒の0℃におけるアンモニア吸着量は $2890 \mu\text{mol/g}$ 触媒であった。

この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、

窒素 55% (容量%) の原料ガスを反応温度 285℃、接触時間 3.6 秒で通じたところ、メタクロレインの反応率は 82.9%、メタクリル酸の選択率は 84.8%、メタクリル酸の単流収率は 70.3% であった。

実施例 2

- 5 三酸化アンチモンを使用せず、その代わりに硝酸銀 0.80 部及び 60 重量% 砒酸水溶液 4.47 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の 0℃ におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表 1 に示す。

実施例 3

- 10 三酸化アンチモンを使用せず、その代わりに硝酸ジルコニウム 12.16 部、二酸化テルル 1.51 部、及び硝酸カリウム 1.43 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の 0℃ におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表 1 に示す。

実施例 4

- 15 三酸化アンチモンを使用せず、その代わりに硝酸鉄 9.53 部及び酸化タンタル 2.09 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の 0℃ におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表 1 に示す。

実施例 5

- 20 三酸化アンチモンを使用せず、その代わりに二酸化ケイ素 0.85 部、硝酸パラジウム 3.26 部、及び硝酸ルビジウム 2.09 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の 0℃ におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表 1 に示す。

実施例 6

- 25 三酸化アンチモンを使用せず、その代わりに酸化スズ 1.42 部、二酸化チタン 0.38 部、及び 60 重量% 砒酸水溶液 1.12 部を使用した以外は、実施例 1 と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の 0℃ におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表 1 に示す。

実施例 7

純水400部に三酸化モリブデン100部、85重量%リン酸9.35部、五酸化バナジウム3.16部、二酸化ゲルマニウム3.63部および酸化銅0.46部を加え、還流下で5時間攪拌混合した。この混合溶液を50℃まで冷却した後、重炭酸セシウム6.74部および硝酸カリウム1.76部を純水30部に溶解した溶液を滴下し、15分間攪拌した。さらに、このスラリーに硝酸アンモニウム11.59部を純水30部に溶解した溶液を滴下し15分間攪拌した。得られた触媒成分を含有するスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥後、加圧成形し、空気流通下、370℃にて10時間焼成して、 $P_{1.4}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Ge_{0.6}Cs_{0.6}K_{0.3}$ なる組成の触媒を得た。この触媒の0℃におけるアンモニア吸着量と実施例1と同じ条件で反応を行った結果を表1に示した。

実施例8

二酸化ゲルマニウム及び硝酸カリウムを使用せず、その代わりに硝酸鉄11.70部、及び三酸化アンチモン4.22部、及び硝酸亜鉛3.44部を使用した以外は、実施例7と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の0℃におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表1に示す。

比較例1

パラモリブデン酸アンモニウム100部を純水300部に溶解し、ここにメタバナジン酸アンモニウム4.42部、85重量%リン酸8.16部、硝酸銅1.14部を純水10部に溶解した溶液、ホウ酸0.88部を純水10部に溶解した溶液および硝酸セシウム23.0部を純水100部に溶解した溶液を順次加え、得られた触媒成分を含有するスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥後、加圧成形し、空気流通下350℃にて6時間焼成して、 $P_{1.5}Mo_{12}V_{0.8}Cu_{0.1}B_{0.3}Cs_{2.5}$ なる組成の触媒を得た。この触媒の0℃におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表1に示す。

比較例2

硝酸銅及びホウ酸を使用せず、その代わりに硝酸カドミウム2.91部及びパ

ラタングステン酸アンモニウム 12.32部を使用した以外は、比較例1と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の0℃におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表1に示す。

比較例3

- 5 パラモリブデン酸アンモニウム、硝酸銅、ホウ酸及び硝酸セシウムを使用せず、その代わりに硝酸カドミウム7.28部を使用した以外は、比較例1と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の0℃におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表1に示す。

比較例4

- 10 リン酸、硝酸銅、ホウ酸及び硝酸セシウムを使用せず、その代わりに酸化クロム4.72部及び硝酸カルシウム3.34部を使用した以外は、比較例1と同様の手順で触媒を調製した。得られた触媒の0℃におけるアンモニア吸着量を測定し、実施例1と同じ条件で反応を行った。得られた結果を表1に示す。

比較例5

- 15 実施例1において、加圧成形体を空気流通下430℃にて12時間焼成した点以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。この触媒の0℃におけるアンモニア吸着量と実施例1と同じ条件で反応を行った結果を表1に示した。

表 1

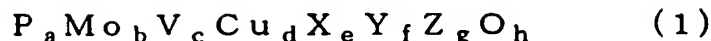
	組成	アンモニア吸着量 ($\mu\text{mol/g}$ -触媒)	反応率 (%)	選択率 (%)	単流収率 (%)
実施例 1	$\text{P}_{1.6}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}_{0.8}\text{Cs}_{1.0}$	2890	82.9	84.8	70.3
実施例 2	$\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.6}\text{Cu}_{0.15}\text{As}_{0.4}\text{Ag}_{0.1}\text{Cs}_{1.2}$	3420	83.5	86.4	72.1
実施例 3	$\text{P}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Te}_{0.2}\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.5}$	2430	81.9	83.4	68.3
実施例 4	$\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{12}\text{V}_{1.0}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{Cs}_{0.7}$	1690	80.8	84.1	68.0
実施例 5	$\text{P}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Si}_{0.3}\text{Pd}_{0.3}\text{Rb}_{0.3}\text{Cs}_{0.5}$	1180	78.6	84.3	66.3
実施例 6	$\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{12}\text{V}_{1.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{As}_{0.1}\text{Cs}_{1.3}$	2050	79.9	86.1	68.8
実施例 7	$\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.6}\text{Cu}_{0.1}\text{Ge}_{0.6}\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.6}$	2640	82.2	86.5	71.1
実施例 8	$\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Cs}_{1.0}$	1810	81.5	83.9	68.4
比較例 1	$\text{P}_{1.5}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{B}_{0.3}\text{Cs}_{2.5}$	490	63.0	85.0	53.6
比較例 2	$\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{12}\text{V}_{1.0}\text{Cd}_{0.2}\text{W}_{1}\text{Cs}_{1.0}$	650	71.2	76.8	54.7
比較例 3	$\text{P}_{0.3}\text{V}_1\text{Cd}_{0.5}$	195	52.4	28.0	14.7
比較例 4	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{3.0}\text{Cr}_{1.0}\text{Cs}_{0.3}$	780	20.5	64.5	13.2
比較例 5	$\text{P}_{1.6}\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}_{0.8}\text{Cs}_{1.0}$	830	32.5	78.7	25.6

産業上の利用可能性

- 5 本発明の前記式 (1) で表される組成を有するメタクリル酸製造用触媒であって、 0°C におけるアンモニア吸着量が $1000\mu\text{mol/g}$ -触媒以上である触媒を用いてメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化すると、メタクリル酸を高収率で製造することができた。

請求の範囲

1. 下記の式 (1)、



- 5 (式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yはビスマス、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウム、パラジウム、チタン、セリウム、ランタンおよびスズからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはアンチモン、砒素、ゲルマニウム、テルル、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素、タンタルおよびガリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.1~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0.01~3、f=0~3、g=0~3であり、hは前
- 15 記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)で表される組成を有し、0℃におけるアンモニア吸着量が1000 μmol/g-触媒以上である、メタクリル酸製造用触媒。

2. メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化する際に用いられる、請求項1に記載の触媒。

- 20 3. 0℃におけるアンモニア吸着量が1500 μmol/g-触媒以上である、請求項1に記載の触媒。

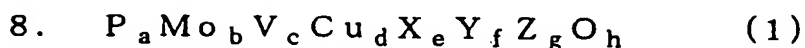
4. 0℃におけるアンモニア吸着量が1500 μmol/g-触媒以上である、請求項2に記載の触媒。

- 25 5. 0℃におけるアンモニア吸着量が2000~10000 μmol/g-触媒である、請求項1に記載の触媒。

6. 0℃におけるアンモニア吸着量が2000~10000 μmol/g-触媒である、請求項2に記載の触媒。

7. Xがカリウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yがジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、チタンおよびスズからなる群より

り選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zがアンチモン、砒素、ゲルマニウム、テルル及びタンタルからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、 $b = 12$ のとき $a = 0.6 \sim 1.8$ 、 $c = 0.1 \sim 1.5$ 、 $d = 0.06 \sim 0.6$ 、 $e = 0.1 \sim 1.7$ 、 $f = 0 \sim 1.4$ 、 $g = 0.06 \sim 1.5$ である、請求項1～6のいずれか1項に記載の触媒。



(式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yはビスマス、ジルコニウム、銀、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、コバルト、マンガン、バリウム、パラジウム、チタン、セリウム、ランタンおよびスズからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはアンチモン、砒素、ゲルマニウム、テルル、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素、タンタルおよびガリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b = 12$ のとき $a = 0.1 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 2$ 、 $e = 0.01 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0 \sim 3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。) で表される組成を有し0℃におけるアンモニア吸着量が $1000 \mu\text{mol/g}$ 触媒以上であるメタクリル酸製造用触媒の製造方法であって、上記触媒の構成元素を含む原料を混合し、得られた混合物を乾燥し、得られた乾燥物を焼成する、ことを含む、上記製造方法。

9. 触媒の構成元素を含む原料として各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、アンモニウム塩及び酸化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種類の成分を混合して混合溶液または水性スラリーを調製し、この混合溶液または水性スラリーを乾燥させて溶媒を除去することにより乾燥物を得、得られた乾燥物を成形し、得られた成形物を焼成する、請求項8に記載の製造方法。

10. メタクリル酸製造用触媒が、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化する際に用いられる、請求項8に記載の製造方法。

11. メタクリル酸製造用触媒が、メタクロレインを分子状酸素により気相接触

酸化する際に用いられる、請求項 9 に記載の製造方法。

12. 0℃におけるアンモニア吸着量が $1500 \mu\text{mol/g}$ 一触媒以上である、請求項 8 に記載の製造方法。

13. 0℃におけるアンモニア吸着量が $1500 \mu\text{mol/g}$ 一触媒以上である、請求項 9 に記載の製造方法。

14. 0℃におけるアンモニア吸着量が $2000 \sim 10000 \mu\text{mol/g}$ 一触媒である、請求項 8 に記載の製造方法。

15. 0℃におけるアンモニア吸着量が $2000 \sim 10000 \mu\text{mol/g}$ 一触媒である、請求項 9 に記載の製造方法。

10 16. モリブデンの原料としてパラモリブデン酸アンモニウム及び三酸化モリブデンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の成分を使用し、リンの原料として正リン酸を使用し、バナジウムの原料としてメタバナジン酸アンモニウム及び五酸化バナジウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の成分を使用し、銅成分の原料として硝酸銅及び酸化銅からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の成分を使用し、X 成分の原料としてその硝酸塩、重炭酸塩及び酸化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の成分を使用し、Y 成分の原料としてその硝酸塩及び酸化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の成分を使用し、Z 成分の原料としてその酸化物及び酸化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の成分を使用する、請求項 8 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

20 17. 酸素含有ガスおよび／または不活性ガス流通下で $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で焼成を行なう、請求項 8 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

18. 酸素含有ガスが空気であり、不活性ガスが窒素、炭酸ガス、ヘリウム及びアルゴンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種類のガスであり、 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度で焼成を行なう、請求項 17 に記載の製造方法。

25 19. 空気流通下で $350 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度で焼成を行なう、請求項 18 に記載の製造方法。

20. 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒を用いてメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の製造方法。

21. 請求項 7 に記載の触媒を用いてメタクリル酸を製造する、メタクリル酸の

製造方法。

22. 少なくともメタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを、前記触媒と接触させてメタクリル酸を製造する、請求項20に記載のメタクリル酸の製造方法。

5 23. 少なくともメタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを、前記触媒と接触させてメタクリル酸を製造する、請求項21に記載のメタクリル酸の製造方法。

24. 原料ガス中のメタクロレインの濃度が1～20容量%であり、分子状酸素の濃度がメタクロレイン1モルに対して0.4～4モルである、請求項22に記載のメタクリル酸の製造方法。

25. 原料ガス中のメタクロレインの濃度が1～20容量%であり、分子状酸素の濃度がメタクロレイン1モルに対して0.4～4モルである、請求項23に記載のメタクリル酸の製造方法。

15 26. 原料ガス中のメタクロレインの濃度が3～10容量%であり、分子状酸素の濃度がメタクロレイン1モルに対して0.5～3モルである、請求項22に記載のメタクリル酸の製造方法。

27. 原料ガス中のメタクロレインの濃度が3～10容量%であり、分子状酸素の濃度がメタクロレイン1モルに対して0.5～3モルである、請求項23に記載のメタクリル酸の製造方法。

20 28. 請求項1～6のいずれか1項に記載の触媒をメタクリル酸の製造に使用する方法。

29. 請求項7に記載の触媒をメタクリル酸の製造に使用する方法。

30. 少なくともメタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを、前記触媒と接触させる、請求項28に記載の方法。

25 31. 少なくともメタクロレインと分子状酸素とを含む原料ガスを、前記触媒と接触させる、請求項29に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01J 27/199, C07C 51/235, 57/055, C07B 61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, C07B 61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 61-76436, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 April, 1986 (18.04.86), Claims; implementation example & WO, 86/001797, A1	1-31
X	EP, 253896, A1 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.), 27 January, 1988 (27.01.88), Claims; implementation example & JP, 62-161738, A & JP, 62-161739, A Claims; implementation example & WO, 87/004086, A1 & US, 4803302, A & KR, 9002454, B & DE, 3772655, C	1-31
X	JP, 62-175435, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 01 August, 1987 (01.08.87), Claims; implementation example (Family: none)	1-31
X	EP, 265733, A1 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.), 04 May, 1988 (04.05.88), Claims; implementation example & JP, 63-112535, A Claims; implementation example	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2000 (21.08.00)

Date of mailing of the international search report
05 September, 2000 (05.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US, 4804778, A & KR, 9006439, B & DE, 3776485, C	
X	EP, 424900, A2 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.), 02 May, 1991 (02.05.91), Claims; implementation example & JP, 3-137937, A Claims; implementation example & US, 5102846, A & DE, 69009669, C	1-31
X	JP, 5-279291, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims; implementation example (Family: none)	1-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 27/199, C07C 51/235, 57/055, C07B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 61-76436, A(三菱レイヨン株式会社)18.4月.1986(18.04.86), 特許請求の範囲, 実施例&WO, 86/001797, A1	1-31
X	EP, 253896, A1(MITSUBISHI RAYON CO. LTD.)27.1月.1988(27.01.88), 特許請求の範囲, 実施例&JP, 62-161738, A&JP, 62-161739, A, 特許請求の範囲, 実施例&WO, 87/004086, A1 &US, 4803302, A&KR, 9002454, B&DE, 3772655, C	1-31
X	JP, 62-175435, A(三菱レイヨン株式会社)1.8月.1987(01.08.87), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.08.00

国際調査報告の発送日

05.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 265733, A1 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.) 4. 5月. 1988 (04. 05. 88), 特許請求の範囲, 実施例&JP, 63-112535, A, 特許請求の範囲, 実施例&US, 4804778, A&KR, 9006439, B&DE, 3776485, C	1-31
X	EP, 424900, A2 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.) 2. 5月. 1991 (02. 05. 91), 特許請求の範囲, 実施例&JP, 3-137937, A, 特許請求の範囲, 実施例&US, 5102846, A&DE, 69009669, C	1-31
X	JP, 5-279291, A (三菱レイヨン株式会社) 26. 10月. 1993 (26. 10. 93), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-31

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.